

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11306859
PUBLICATION DATE : 05-11-99

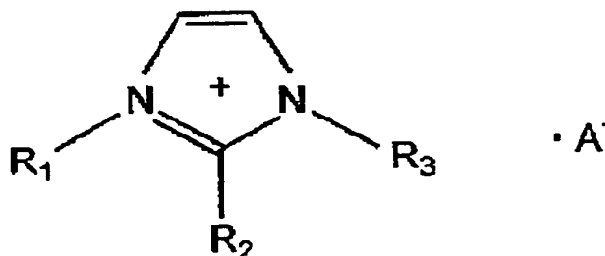
APPLICATION DATE : 17-04-98
APPLICATION NUMBER : 10124201

APPLICANT : TDK CORP;

INVENTOR : OE KAZUhide;

INT.CL. : H01B 1/12 H01G 9/025 H01M 2/16
H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURE OF POLYMER SOLID
ELECTROLYTE, POLYMER SOLID
ELECTROLYTE, LITHIUM SECONDARY
BATTERY AND ELECTRIC DOUBLE
LAYER CAPACITOR USING THE
SAME, AND THEIR MANUFACTURE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a polymer solid electrolyte capable of producing even battery element bodies on the atmosphere, and having reliability, improved safety, and high conductivity, and to provide a polymer solid electrolyte, a lithium secondary battery and an electric double layer capacitor using it.

SOLUTION: This polymer solid electrolyte is manufactured by including imidazolium salt represented by the formula and lithium salt in the matrix of a fluorine high polymer compound on the atmosphere. In the formula, R_1 , R_2 and R_3 respectively represents an alkyl or a hydrogen atom, and A^- represents one of $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$, RSO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , and ClO_4^- . R represents a perfluoroalkyl having 1-3 carbons, and when there are plural Rs, they may be identical with each other or may be different from each other.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-306859

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12
H 0 1 G 9/025
H 0 1 M 2/16
10/40

H 0 1 B 1/12 Z
H 0 1 M 2/16
10/40 B
H 0 1 G 9/00 3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-124201

(22)出願日

平成10年(1998)4月17日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 大野 弘幸

東京都江戸川区一之江町3002 ライオンズ
ガーデン一之江314

(72)発明者 伊藤 香織

神奈川県横浜市西区戸部町7-241

(72)発明者 栗原 雅人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質の製造方法、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタ、ならびにそれらの製造方法

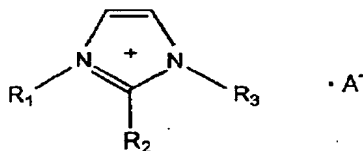
(57)【要約】

【課題】 電池素体まで大気中で製造できる、より信頼性、安全性が高く、導電率もよい高分子固体電解質の製造方法、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 本発明の高分子固体電解質の製造方法は、大気中で、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(I)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有して高分子固体電解質を得るものである。

【化10】

一般式I



一般式(I)において、R₁、R₂およびR₃はそれぞれ

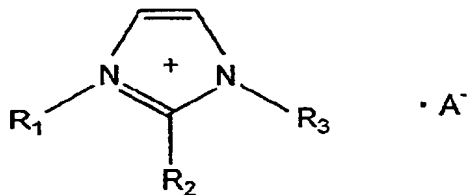
アルキル基または水素原子を表し、A⁻は(RSO₂)₃C⁻、(RSO₂)₂N⁻、RSO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻およびClO₄⁻のいずれかを表し、Rは炭素数1〜3のパーフルオロアルキル基を表し、Rが複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気中で、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記的一般式(I)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有させて高分子固体電解質を得る高分子固体電解質の製造方法。

【化1】

一般式I



(一般式(I)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、

A^- は $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表し、

R は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なっているもよい。)

【請求項2】 前記リチウム塩が $\text{LiC}(\text{RSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{RSO}_2)_2$ 、 LiRSO_3 、

(R は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なっているもよい。)

LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 および LiClO_4 のいずれか一種以上である請求項1の高分子固体電解質の製造方法。

【請求項3】 前記フッ素系高分子化合物がフッ化ビニリデンの単独重合体または共重合体である請求項1または2の高分子固体電解質の製造方法。

【請求項4】 前記イミダゾリウム塩と前記リチウム塩との混合比率が、モル比で、10:1～1:2である請求項1～3のいずれかの高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 前記フッ素系高分子化合物が微多孔膜化したものである請求項1～4のいずれかの高分子固体電解質の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの高分子固体電解質の製造方法で製造された高分子固体電解質。

【請求項7】 請求項6の高分子固体電解質を有するリチウム二次電池。

【請求項8】 請求項6の高分子固体電解質と電極とを有する電池素体を大気中で製造し、その後、水分を除去する請求項7のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項9】 請求項6の高分子固体電解質を有する電気二重層キャパシタ。

【請求項10】 請求項6の高分子固体電解質と電極とから成る電気二重層キャパシタを大気中で製造し、その

後、水分を除去する請求項8の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の需要は、産業用大型電池から民生用小型電池まで拡大の一途をたどっている。エレクトロニクスの進歩による電子機器の小型化、軽量化、高機能化に伴い、高エネルギー密度と長サイクル寿命とを併せ持つ二次電池の開発が望まれている。

【0003】現在利用されている電池の電解質には、通常、液体が用いられているが、電解質を固体状にできれば、電池の全固体化が達成され、液漏れの防止やシート構造化が可能となる。このため、固体電解質を利用する電池は、次世代タイプの電池として注目を集めている。特に、現在、ノート型パソコン、携帯電話等での利用が急速に広まっているリチウムイオン二次電池等の全固体化が実現すれば、小型電池のみならず、電力ロードレバリング用二次電池、電気自動車用二次電池等の大型電池に対しても、応用展開が加速されると期待されている。

【0004】こうした固体状の電解質を用いる場合、セラミックス材料、高分子材料、あるいは、それらを複合化した材料が提案されている。中でも、高分子電解質と電解液等とを用い、可塑化したゲル電解質は、液体系の高導電率と高分子系のプラスチック性とを兼ね備えており、固体電解質として有望視されている。

【0005】ゲル状の高分子固体電解質を電池に利用した例は既に開示されており、米国特許第5,296,318号明細書、同第5,418,091号明細書等により実用的な系も提示されている。

【0006】このようなゲル状の高分子固体電解質(以下、「ゲル電解質」と呼ぶ)は、導電率が液体のそれに近く、 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ レベルの値を示すものもある。

【0007】例えば、米国特許第5,296,318号明細書には、フッ化ビニリデン(VDF)と8～25重量%の6フッ化プロピレン(HFP)の共重合体[P(VDF-HFP)]に、リチウム塩が溶解した溶液が20～70重量%含まれているゲル電解質が開示されている。このゲル電解質の導電率は $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達する。

【0008】しかしながら、このようなゲル電解質は、溶液系と同様の電解液を含有しているため、漏液が起こりやすく、また、ゲル電解質から有機溶媒が揮発しやすく、長期間の信頼性に欠ける。また、有機溶媒が引火性なので、溶液系ほどではないにせよ、安全性にも問題がある。

【0009】さらには、有機電解液への水分の混入は電

池特性を著しく劣化させるので、ゲル電解質の製造は露点マイナス数十度といった水分のコントロールされた特殊な環境で行わなければならない。工業的にゲル電解質を製造しようとする場合、全工程をドライな雰囲気維持する必要があり、多額な設備投資・維持費が必要になるとともに、工程内の在庫管理も容易ではない。低額な設備で生産可能で、高い生産性を有した高性能のゲル電解質とその製造方法が要望されている。

【0010】また、熔融塩を電解質として用いる試みがなされている。

【0011】例えば、N-ブチルピリジニウム等の芳香族四級アンモニウムのハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体が提案されている（高橋、電気化学、59巻、14頁、1991年）。しかし、このものはハロゲン化物イオンによる腐食の問題がある。また、安定性にも問題がある。

【0012】特開平8-245493号公報には、有機カルボン酸の脂肪酸四級アンモニウム塩とリチウム塩とを混合してなる常温熔融塩が開示されている。しかし、このものも、窒素雰囲気下等の水分のコントロールされた特殊な環境でしか製造できない。さらには、イオン伝導率が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下で、実用化するためには低すぎる。

【0013】また、電解質として、常温熔融塩を高分子化合物で固体化させた高分子化合物複合体が提案されている。

【0014】例えば、常温熔融塩として知られているN-ブチルピリジニウムハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体を高分子化合物で固定化したものが提案されている（渡辺ら、J.C.S.Chem.Comm., 929, 1993）。しかし、このものはハロゲン化物イオンによる腐食の問題がある。また、安定性にも問題がある。

【0015】特開平8-245828号公報には、有機カルボン酸の脂肪酸四級アンモニウム塩とリチウム塩との混合物から成る常温熔融塩を高分子化合物で固体化させた高分子化合物複合体が開示されている。しかし、このものも、窒素雰囲気下等の水分のコントロールされた特殊な環境でしか製造できない。さらには、イオン伝導率が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下で、実用化するためには低すぎる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電池素体まで大気中で製造できる、より信頼性、安全性が高く、導電率もよい高分子固体電解質の製造方法、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

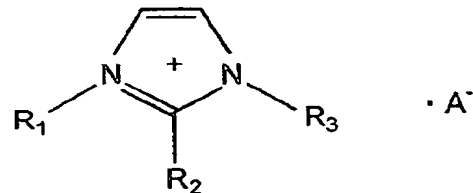
(1) 大気中で、フッ素系高分子化合物のマトリクス

中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有させて高分子固体電解質を得る高分子固体電解質の製造方法。

【0018】

【化2】

一般式I



【0019】（一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、 A^- は $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表し、 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。）

(2) 前記リチウム塩が $\text{LiC}(\text{RSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{RSO}_2)_2$ 、 LiRSO_3 、(R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。) LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 および LiClO_4 のいずれか一種以上である上記(1)の高分子固体電解質の製造方法。

(3) 前記フッ素系高分子化合物がフッ化ビニリデンの単独重合体または共重合体である上記(1)または(2)の高分子固体電解質の製造方法。

(4) 前記イミダゾリウム塩と前記リチウム塩との混合比率が、モル比で、10:1~1:2である上記(1)~(3)のいずれかの高分子固体電解質の製造方法。

(5) 前記フッ素系高分子化合物が微多孔膜化したものである上記(1)~(4)のいずれかの高分子固体電解質の製造方法。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかの高分子固体電解質の製造方法で製造された高分子固体電解質。

(7) 上記(6)の高分子固体電解質を有するリチウム二次電池。

(8) 上記(6)の高分子固体電解質と電極とを有する電池素体を大気中で製造し、その後、水分を除去する上記(7)のリチウム二次電池の製造方法。

(9) 上記(6)の高分子固体電解質を有する電気二重層キャパシタ。

(10) 上記(6)の高分子固体電解質と電極とから成る電気二重層キャパシタを大気中で製造し、その後、水分を除去する上記(8)の電気二重層キャパシタの製造方法。

【0020】

【作用】本発明の高分子固体電解質の製造方法は、大気中で、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有して高分子固体電解質を得るというものである。イミダゾリウム溶融塩が水分を含んだ大気中でも安定であり、常温での蒸気圧が無視できるほど小さく、沸点/分解温度が高いために、従来のものとは違って、高分子固体電解質、電極、これらを組み合わせた電池素体を大気中で製造した後に、減圧加熱乾燥して水分を除去することができる。これにより、電池等の製造工程の著しい簡素化を図ることができ、工業的に非常に有利である。

【0021】また、製造される高分子固体電解質はゲル電解質なので、液漏れの防止、シート構造化可能といった全固体型電池あるいは電気二重層キャパシタの特徴を有するものである。

【0022】この高分子固体電解質は、従来の電解液、つまり、有機溶媒を含まないので、漏液、揮発といった問題がなく、信頼性、耐久性が高い。また、従来の常温溶融塩の成分として知られているハロゲン化アルミニウムのような腐食の問題もない。

【0023】しかも、引火性の成分を含有していない上に、このイミダゾリウム塩を用いる溶融塩は、他の化合物と比べて安定である。従って、電解質は不燃性であり、安全性が高い。

【0024】また、本発明の高分子固体電解質の導電率は、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、従来のゲル電解質と同等であり、液体のそれに近いものが得られる。

【0025】なお、本発明者らは、イミダゾリウム誘導体のポリマーとリチウム塩(リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド))との混合物を電解質に用いることを既に提案している(1997年10月、高分子討論会)。しかし、この電解質は、現時点では、イオン伝導度が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度以下であり、今後実用に供するために、薄層フィルム化、あるいは更なる伝導度の向上が課題として残されている。

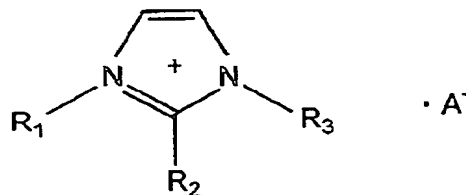
【0026】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質の製造方法は、大気中で、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有して高分子固体電解質を得るというものである。

【0027】

【化3】

一般式 I



【0028】一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、 A^- は $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表す。 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【0029】イミダゾリウム溶融塩は、フッ素系高分子化合物に非常によく含浸できる。そのため、従来の電解液を含まない、信頼性の高い、より安全な電池を作製することができる。また、このイミダゾリウム塩を用いる溶融塩は、他の化合物と比べて安定である。従って、電解質としても不燃性であり、安全性が高い。

【0030】まず、本発明に用いるイミダゾリウム塩について説明する。

【0031】一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表す。アルキル基は総炭素数1~5のものが好ましく、特に総炭素数1~3のもの、さらにはメチル基、エチル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状であっても分枝を有するものであってもよい。

【0032】 $R_1 \sim R_3$ は少なくとも一つがアルキル基であることが好ましい。特に、 R_1 と R_3 がアルキル基であり、 R_2 は水素原子であることが好ましい。 $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なるものでもよい。

【0033】 A^- は $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかである。 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表す。 R は、パーフルオロメチル基が好ましい。 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【0034】 A^- としては、特に、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ が特に好ましい。

【0035】以下に、一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、化4、化5、化6、化7は、化3の一般式(1)の表示を用いて表している。

【0036】

【化4】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A
1	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
2	-CH ₃	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
3	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
4	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
5	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
6	-CH ₃	-H	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
7	-CH ₃	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
8	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
9	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
10	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
11	-H	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₃ C
12	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₃ C

【0037】

【化5】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A
13	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
14	-CH ₃	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
15	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
16	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
17	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
18	-CH ₃	-H	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
19	-CH ₃	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
20	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
21	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
22	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
23	-H	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
24	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₂ N

【0038】

【化6】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A ⁻
25	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
26	-CH ₃	-H	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
27	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
28	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	CF ₃ SO ₃ ⁻
29	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	CF ₃ SO ₃ ⁻
30	-CH ₃	-H	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
31	-CH ₃	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
32	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
33	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
34	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
35	-H	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
36	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	CF ₃ SO ₃ ⁻

【0039】

【化7】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A ⁻
37	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	BF ₄ ⁻
38	-CH ₃	-H	-CH ₃	BF ₄ ⁻
39	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	BF ₄ ⁻
40	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	BF ₄ ⁻
41	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻
42	-CH ₃	-H	-H	BF ₄ ⁻
43	-CH ₃	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
44	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	BF ₄ ⁻
45	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	BF ₄ ⁻
46	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
47	-H	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
48	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	BF ₄ ⁻

【0040】中でも、R₁とR₃とが異なる、いわゆる非対称型のイミダゾリウム塩が特に好ましい。

【0041】イミダゾリウム塩は、J.S.Wilkes et al., J.Chem.Soc., Chem. Commun., 965, 1992、V.R.Koch et al., J.Electrochem.Soc., 142, L116, 1995、V.R.Koch et al., J.Electrochem.Soc., 143, 798, 1996 等に準じて合成すればよい。

【0042】本発明の高分子固体電解質は、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、上記のイミダゾリウム塩とともに、リチウム塩を含有して得られる。

【0043】リチウム塩は、LiC(RSO₂)₃、LiN(RSO₂)₂、LiR₂SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆およびLiClO₄を用いることが好ましい。Rは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。Rは、パーフルオロメチル基が好ましい。Rが複

数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【0044】リチウム塩としては、特に、LiN(CF₃SO₂)₂が好ましい。

【0045】リチウム塩は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、その混合比は任意である。

【0046】イミダゾリウム塩とリチウム塩との混合比率は、モル比で、10:1～1:2、特に4:1～1:1であることが好ましい。これよりもイミダゾリウム塩が多いと、融点が高くなり実用に供しなくなってくる。これよりもリチウム塩が少ないと、リチウムイオン伝導度が低下し、やはり実用に供しなくなってくる。

【0047】本発明で得られる高分子固体電解質は、イミダゾリウム塩とリチウム塩とをフッ素系高分子化合物

に含浸させたものである。

【0048】フッ素系高分子化合物は、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(CTFE)共重合体〔P(VDF-CTFE)〕、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム〔P(VDF-TFE-HFP)〕、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が好ましい。これらフッ化ビニリデン(VDF)系ポリマーは、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上のものが好ましい。これらのうちでは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体〔P(VDF-CTFE)〕が特に好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなって、常温溶融塩を含浸しやすくなり、また、これを保持しやすくなる。

【0049】VDF-CTFE共重合体は、例えばセントラル硝子(株)から商品名「セフルソフト(G150, G180)」として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ31508」等として市販されている。また、VDF-HFP共重合体は、エルファトケム社から商品名「KynarFlex2750(VDF:HFP=85:15wt%)」、「KynarFlex2801(VDF:HFP=90:10wt%)」等として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ11008」、「ソレフ11010」、「ソレフ21508」、「ソレフ21510」等として市販されている。

【0050】次に、高分子固体電解質の製造方法について述べる。製造は、従来のものとは違って、大気中で行う。有機電解液への水分の混入は電池特性を著しく劣化させるので、従来のゲル電解質は、全工程を水分量5ppm以下という特殊な環境で行わなければならなかった。本発明のゲル電解質は、イミダゾリウム溶融塩が水分を含んだ大気中でも安定であり、沸点/分解温度が高いために、高分子固体電解質、電極、これらを組み合わせた電池素体を大気中で製造した後に、減圧加熱乾燥して水分を除去することができる。これにより、電池等の製造工程の著しい簡素化を図ることができ、工業的に非常に有利である。

【0051】まず、高分子化合物を溶媒に溶解させる。このときの溶媒は高分子が溶解可能な各種溶媒から適宜選択すればよく、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル等を用いることが好ましい。溶媒に対する高分子の濃度は5~40重量%が好ましい。溶解方法は、室温または100℃以下に加温しながら攪拌することが好ましい。

【0052】そして、この高分子溶液に常温溶融塩を添

加する。イミダゾリウム塩とリチウム塩とから成る常温溶融塩の含有量は、重量比で、高分子：常温溶融塩=50：50~20：80が好ましい。

【0053】高分子溶液と常温溶融塩との混合溶液(「ゲル電解質溶液」と呼ぶことにする)を基体上に塗布する。この基体は平滑なものなら何でもよい。例えば、ポリエステルフィルム、ガラス、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等が挙げられる。ゲル電解質溶液を基体に塗布するための手段は特に限定されず、基体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0054】そして、高分子を溶解したときの溶媒を蒸発させて、ゲル電解質のフィルムが得られる。溶媒を蒸発させるときの温度は室温でもよいが、加熱してもよい。

【0055】なお、常温溶融塩は上述のようにゲル電解質溶液作製時に混合しておいてもよいが、あらかじめ常温溶融塩を含まないフィルムを作製後、常温溶融塩を含浸させてもよい。

【0056】また、フィルム強度、膨潤性を増すため、ゲル電解質には、シリカ、アルミナ等の充填剤(フィラー)を添加してもよい。加える充填剤の材質、粒度、形状、充填量に特に制限はないが、固体電解質のイオン伝導度は充填量とともに低下するので、充填量を30wt%以下にすることが好ましい。

【0057】高分子化合物は、公知の方法で微多孔膜化することが好ましい。例えば、米国特許第5,418,091号明細書に記載されている、高分子溶液に可塑剤を加え、これを基材に塗布後、溶媒を揮発させて微多孔膜化させる方法を用いてもよい。あるいは、膨潤性のある高分子フィルムを用い、常温溶融塩を含浸させて微多孔膜化してもよい。他にも、海島型の相分離を示すポリマーブレンドを用いたり、針で穴をあけたり、電子線を当てたりする方法がある。

【0058】高分子微多孔膜の細孔径は0.005~5 μ m、特に0.01~0.5 μ mが好ましい。また、気孔率が20~90%、特に35~70%の範囲にある膜が実用上好ましい。

【0059】本発明の高分子固体電解質の厚さは、通常、5~200 μ mとする。

【0060】このようにして得られる本発明の高分子固体電解質の導電率は、 10^{-4} ~ 10^{-2} S \cdot cm $^{-1}$ で、従来のゲル電解質と同等であり、液体のそれに近い。

【0061】本発明のゲル電解質を使用したリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、積層型電池や円筒型電池等に適用される。

【0062】また、ゲル電解質と組み合わせる電極は、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0063】負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0064】電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛が好ましく、その平均粒子径は $1\sim 30\mu\text{m}$ 、特に $5\sim 25\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0065】リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は $1\sim 40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0066】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0067】電極組成は、正極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim 90:3\sim 10:10\sim 70$ の範囲が好ましく、負極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim 90:0\sim 10:10\sim 70$ の範囲が好ましい。

【0068】本発明では、上記負極活物質および／または正極活物質、好ましくは両活物質を、好ましくは上述したゲル電解質中に混合して集電体表面に接着させる。

【0069】電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、ゲル電解質溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0070】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0071】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアル

ミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は金属箔、金属メッシュなどが、通常、使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、本発明のゲル電解質の場合は金属箔でも十分接触抵抗が小さくなる。

【0072】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50\sim 400\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0073】このように、電極にもゲル電解質と同一のゲル電解質を含有させることにより、ゲル電解質との密着性が向上し、内部抵抗が減少する。なお、負極活物質にリチウム金属、リチウム合金を用いる場合には、負極活物質とゲル電解質との組成物を用いなくてもよい。

【0074】このようにして得られた正極、ゲル電解質、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0075】このようにして大気中で製造した高分子固体電解質、電極、これらを組み合わせた電池素体を減圧加熱乾燥して水分を除去することができる。このときの真空度は $10\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 、特に $1\sim 10^{-3}\text{Pa}$ が好ましい。温度は $25\sim 120^\circ\text{C}$ 、特に $40\sim 90^\circ\text{C}$ が好ましい。乾燥する時間は $0.1\sim 8$ 時間、特に $1\sim 3$ 時間が好ましい。乾燥はAr等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0076】電池素体を乾燥した後、水分量5ppm以下の環境で電池素体を外装体中に密閉してリチウム二次電池が得られる。このとき、Ar等の不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。このように大気中で電池素体まで作製しても、水分量5ppm以下の環境で全工程を行った場合と同等の電池特性が得られ、製造工程の著しい簡素化を図ることができ、工業的に非常に有利である。

【0077】さらに、本発明の高分子固体電解質、電極は、電気二重層キャパシタにも有効である。これも大気中で電気二重層キャパシタを製造できるので、製造工程の著しい簡素化を図ることができ、工業的に非常に有利である。

【0078】分極性電極に用いられる集電体は、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、またアルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属メッシュを付設してもよい。

【0079】電気二重層キャパシタには、上記のような分極性電極と、ゲル電解質とを組み合わせる。

【0080】絶縁性ガasketとしては、ポリプロピレン、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0081】本発明のゲル電解質が使用される電気二重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一對の分極性電極がゲル電解質を介して配置されており、分極性電極およびゲル電解質の周辺部には絶縁性ガasketが配置されている。このような電気二重層キャパシタはコイン型、ペーパー型、積層型等と称されるいずれの

ものであってもよい。

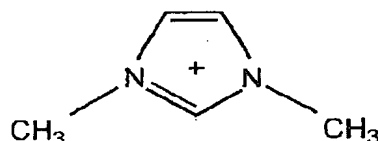
【0082】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0083】＜実施例1＞ゲル電解質には以下のものを用いた。

【0084】高分子マトリクス

PVDF Kynar 2801 (エルフ・アトケム社製)
(ポリフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体)



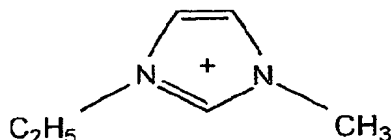
【0086】上記各成分を、重量比で、PVDF : I L : A c = 3 : 7 : 5 となるように秤量し、50℃に加熱して溶解し、ゲル電解質溶液を調整した。

【0087】このゲル電解質溶液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムにギャップ0.8mmのアブリケーターで幅50mmに塗布した。そして、室温から50℃の範囲でアセトンを蒸発させ、ゲル電解質シートを得た。

【0088】正極活物質として LiCoO_2 を、導電助剤としてアセチレンブラックを用いた。これらを、上記ゲル電解質溶液に対し、重量比で、ゲル電解質溶液 : LiCoO_2 : アセチレンブラック = 10 : 8 : 1 となるように秤量し、室温でホモジナイザーを用いてゲル電解質溶液に正極活物質と導電助剤とを分散・混合して正極用スラリーとした。得られたスラリーをメタルマスク印刷でタンタル箔に塗布して乾燥し、正極シートとした。この電極の膜厚は0.15mmであった。

【0089】また、負極活物質として人造黒鉛を用いた。これを、上記ゲル電解質溶液に対し、重量比で、ゲル電解質溶液 : 人造黒鉛 = 2 : 1 となるように秤量し、室温でホモジナイザーを用いてゲル電解質溶液に負極活物質を分散・混合して負極用スラリーとした。得られたスラリーをメタルマスク印刷で銅箔に塗布して乾燥し、負極シートとした。この電極の膜厚は0.15mmであった。

【0090】このようにして得られた正極、ゲル電解



【0097】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は103mAhであった。

【0098】＜実施例3＞高分子マトリクスに、熱可塑

常温溶融塩 (ILと略す)

下記の1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (DMIIm) と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ との混合物

$\text{DMIIm} : \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 = 2 : 1$ (モル比)

溶媒

アセトン (Acと略す)

【0085】

【化8】



質、負極を所定のサイズに切断して、各シートをこの順に積層し、適宜圧着して電池素体とした。

【0091】以上、電池素体作製までは大気中で行った。

【0092】この電池素体を、露点-70℃以下のアルゴングローブボックス(水分量3ppm)に接続した真空乾燥機で、真空度 10^{-1}Pa 、90℃で一昼夜放置して、水分を除去した。そして、乾燥アルゴンで大気圧まで戻した。

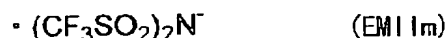
【0093】次に、この電池素体をアルゴングローブボックスに移してアルミラミネートパックに入れ、リード部を取り出し、ポリオレフィン系のホットメルト接着剤等で封口し、シート型リチウム二次電池を得た。

【0094】この電池を4.15Vまで定電流で充電した後、定電流で2.8Vまで放電して、充放電特性を測定した。電流密度は $20\text{mA}/\text{dm}^2$ とした。測定の結果、この電池の容量は98mAhであった。

【0095】＜実施例2＞常温溶融塩に、下記の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (EMIIm) と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ との混合物 ($\text{EMIIm} : \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 = 2 : 1$ (モル比))を用いた他は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0096】

【化9】



性フッ素樹脂を用いた他は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。この熱可塑性フッ素樹脂としては、具体的には、商品名 セフラルソフト (セントラル硝子社製：主鎖がフッ化ビニリデンと塩化フッ化エチ

レンの共重合体からなり、側鎖がポリフッ化ビニリデンからなる構造のもの)を用いた。

【0099】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は100mAhであった。

【0100】＜実施例4＞高分子マトリクスに、熱可塑性フッ素樹脂を用いた他は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。この熱可塑性フッ素樹脂としては、具体的には、商品名 セフラルソフト(セントラル硝子社製：主鎖がフッ化ビニリデンと塩化フッ化エチレンの共重合体からなり、側鎖がポリフッ化ビニリデンからなる構造のもの)を用いた。

【0101】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は104mAhであった。

【0102】＜実施例5＞実施例1と同一条件で、PVDFとアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、リチウム二次電池を作製した。

【0103】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は97mAhであった。

【0104】＜実施例6＞実施例2と同一条件で、PVDFとアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、リチウム二次電池を作製した。

【0105】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は101mAhであった。

【0106】＜実施例7＞実施例3と同一条件で、熱可

塑性フッ素樹脂とアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、リチウム二次電池を作製した。

【0107】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は98mAhであった。

【0108】＜実施例8＞実施例4と同一条件で、熱可塑性フッ素樹脂とアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、リチウム二次電池を作製した。

【0109】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は102mAhであった。

【0110】＜比較例1＞露点-70℃以下のアルゴングローブボックス中(水分量3ppm)で、あらかじめ乾燥してある材料を用いて実施例1と同様にゲル電解質、正極、負極を作製し、リチウム二次電池を作製した。

【0111】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は98mAhであった。

【0112】＜比較例2＞露点-70℃以下のアルゴングローブボックス中(水分量3ppm)で、あらかじめ乾燥してある材料を用いて実施例2と同様にゲル電解質、正極、負極を作製し、リチウム二次電池を作製した。

【0113】得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は102mAhであった。

【0114】これらの結果をまとめて表1に示す。

【0115】

【表1】

	高分子	常温熔融塩	容量 (mAh)
実施例1	PVDF	DMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	98
実施例2	PVDF	EMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	103
実施例3	熱可塑性フッ素樹脂	DMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	100
実施例4	熱可塑性フッ素樹脂	EMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	104
実施例5	PVDF	DMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	97
実施例6	PVDF	EMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	101
実施例7	熱可塑性フッ素樹脂	DMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	98
実施例8	熱可塑性フッ素樹脂	EMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	102
比較例1	PVDF	DMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	98
比較例2	PVDF	EMII _m +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	102

【0116】本発明のゲル電解質を用いたリチウム二次

電池は、大気中で電池素体まで作製しても、その後の水

分除去過程で電池素体に変化せず、露点 -70°C 以下のアルゴングローブボックス中で全工程を行った場合と同等の電池特性が得られた。

【0117】また、本発明のゲル電解質を用いた電池は、従来のゲル電解質を用いた電池と同様の充放電特性を得ることができた。

【0118】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、電池素体まで大気中で製造できる、より信頼性、安全性が高く、導電率もよい高分子固体電解質の製造方法、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 哲
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 古林 眞
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 大江 一英
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内